

Ag-Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_{10+δ} 복합체의 미세구조와 초전도 특성

論 文
52C-6-4

Microstructure and Superconducting Properties of Ag-Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_{10+δ} Composites

李 珉 洙*
(Min-Soo Lee)

Abstract - Samples with the nominal composition, Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_{10+δ} high T_c superconductors containing Ag as an additive were fabricated by a solid-state reaction method. Samples with Ag of 10 wt%, 30 wt%, and 50 wt% each were sintered at 860°C~870 °C for 24 hours. The structural characteristics, the microstructures and the critical temperature with respect to the each samples were investigated by XRD, four-probe methode, SEM and EDS respectively. The T_c^{zero} of the sample with the 50 wt% Ag additive at the surface showed 94 K.

Key Words :Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O, High-Tc, Microstructure, EDS, SEM

1. 서 론

산화물 고온초전도체는 여러 종류의 산화물을 혼합하여 높은 온도로 열처리하는 복잡한 합성과정 때문에 열처리 과정에 따라 입자(grain) 및 입계들의 크기, 모양, 분포 등이 매우 다르게 나타날 수 있다. 따라서, 산화물 고온초전도체는 합성시 하소 및 소결 조건에 따라 다양한 초전도성을 나타내게 된다[1-5].

산화물 고온초전도체는 세라믹 특성에 의해 유연성 및 내구성이 나빠 초전도 선재, 리본, 테이프 및 초전도 박막의 제작에 복잡한 공정을 거쳐야 한다. 따라서, 산화물 고온초전도체를 전력분야에 응용하기 위한 초전도 선재의 제작은 Ag 튜브에 고온초전도 물질을 충전하여 압축, 소결하는 방법(powder-in-tube 공정)이 이용되고 있다. 그러나, 초전도 선재의 제작시 Ag 튜브 안에 충전되어지는 초전도 물질들은 오랜 시간의 열처리과정에 의해 불순물 상들이 출현하는 등의 원인에 의해 단일상의 초전도 물질을 얻기가 쉽지 않다. 또한, 초전도 물질이 충전된 Ag 튜브를 반복하여 압축 및 소결하여야 하는 원인에 의해 Ag 튜브 안에서 초전도 분말의 밀도가 불균일 해지며, 작은 공극에 의한 cracking이 생기는 등의 많은 문제점들을 나타내고 있다. 따라서, 초전도 선재의 응용성 향상을 위해서는 균일하고 재현성 있는 장선을 제조할 수 있는 공정적 측면과 초전도 물질의 미세구조의 개선을 위한 재료적 측면이 동시에 고려 되어져야 한다.

따라서, Ag 튜브 안에 충전되어지는 세라믹 물질인 산화물 고온초전도체에 금속물질을 혼합 및 치환하여 초전도 입자들의 경계에서 weak link의 향상에 의한 초전도성의 불안

정성 개선, 초전도 입자들을 크게 형성시키는 연구, 전류밀도(J_c)를 향상시키기 위한 flux pinnig 물질에 대한 연구, 높은 자장에서 열화를 감소시키는 연구 및 기계적 강도를 증가시키는 연구 등이 많이 진행되어져 왔다[17-21]. 그러나, 금속 물질이 혼합 또는 치환된 산화물 고온초전도체들은 초전도 입자들의 크기, 모양, 분포와 입계들 사이의 weak link 등이 달라지고, 불순물상이 형성되는 원인들에 인하여 매우 다양한 초전도성을 보이고 있다[6-16]. 그러므로, 세라믹 물질인 산화물 고온초전도체에 금속물질을 포함한 적절한 원소의 혼합과 혼합량에 따른 최적의 열처리 조건을 확립하는 것이, 지금까지 발견되어진 세라믹 산화물 고온초전도체의 응용성을 향상시키는데 중요한 요인이 될 것이라 생각된다.

특히, 혼합되어지는 금속물질 중에서 Ag가 전도성과 유연성이 좋고 초전도 입자들 사이에 침착 되기 쉬운 것이라는 생각에 초전도 물질에 Ag를 치환하거나 혼합시켜 입계전이 온도(T_c)와 전류밀도(J_c)의 변화들에 대한 연구들이 많이 진행되어져 왔다[12-13, 22-25]. 그 결과, 산화물 고온초전도체에 Ag를 혼합하거나 치환하면 대부분 임계온도가 낮아지며, 혼합이나 치환량이 증가됨에 따라 초전도성이 깨어지는 결과들이 보고되어지고 있다. 그러나, T. Miyamoto[26] 등은 YBCO계의 초전도체에 Ag를 혼합시켜 초전도성의 변화가 거의 없이 역학적 특성을 개선시키는 연구결과를 발표하였다. 또한, M. Muralidhar[27]등은 Bi계 2223 상에 Ag를 30 wt% 혼합한 단일상의 시료를 합성하였으며, 이때 임계전이 온도(T_c)가 Ag를 혼합한 시료보다 4 K 정도 증가되었다는 결과를 발표하였다.

본 실험에서는 Ag가 다량 혼합된 Ag-Bi계 초전도 복합체를 용융점 근처의 온도로 하소시키면 혼합된 Ag들은 Ag-Bi계 복합체의 내부에서 소결되어지고 표면에는 주로 초전도 입자들이 소결되어져 질 수 있을 것이라는 생각하였다. 그러면, Ag-Bi계 복합체를 직접 도선 형태로 사출하여 적절한 열처리 조건을 갖추면, 도선의 내부에는 Ag가 도선의 표면에

* 正 會 員 : 한밭大 環境保存防災研究所 理博
接受日字 : 2003年 4月 24日
最終完了 : 2003年 5月 19日

는 초전도 입자들이 소결되어져 기존의 powder-in-tube 공 정법이 아닌, 직접 사출에 의한 방법으로 초전도 선재를 제작 할 수 있을 것이라 생각하였다. 이 실험을 위한 첫 단계로, Bi계 110 K 단일상의 $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+\delta}$ 산화물 고온초전도체에 Ag 금속분말을 10~50 wt% 혼합시켜 Ag-Bi계 초전도 복합체의 시편을 합성하였다. 그리고, 이들 시편들에 대한 표면의 미세구조에 따른 초전도성의 변화와 SEM 및 EDS를 이용하여 Ag-Bi계 초전도 복합체 시편의 표면 및 내부에서 Ag의 분포 및 미세구조에 대한 연구를 진행하였다.

2. 실험방법

Bi계 산화물 고온초전도체에 Ag 금속분말을 혼합하여 시료를 소결 시킬 때, 형성되어질 수 있는 불순물들을 최대한 억제시키기 위하여, Bi계 산화물 고온초전도체는 거의 110 K 단일상을 나타내는 초전도물질을 사용하였다. Bi계 110 K 단일상의 초전도체는 $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+\delta}$ 의 출발조성 비로 99.99 %의 순도를 갖는 Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO 분말 시약을 사용하여 고상반응법으로 합성하였다. 110 K 단일상의 시료합성은 위의 출발조성비로 각 시약을 섞어 3시간 이상 잘 혼합시킨 후, 0.8 g씩 성형기에 넣어 압축기로 600 kg/cm^2 의 압력으로 10분간 지속시켜 지름 10 cm인 원형 모양의 시편으로 제작하였다. 그 후 시편을 보트 위에 놓은 후 공기 분위기 상태의 전기로에서 $840\text{ }^\circ\text{C}$ 로 24시간 유지시킨 후 로냉시켰다.

이 시편을 다시 분말 상태로 만들어 1시간 이상 잘 섞은 후 성형기 안에 넣어 압축시켜 시편 형태로 만들어, 공기 분위기 상태의 전기로에서 $853\text{ }^\circ\text{C}$ 로 110 시간 2차 소결 시킨 후, 상온으로 24시간 이상 서서히 로냉시켰다. 이렇게 합성된 Bi계 초전도 물질을 분말 x-선 회절상을 관찰하여 110 K 상의 피크들만이 관찰되어지는 시편들을 선별하였다. 그 후, 110 K 단일상의 피크들만을 나타내는 시편들을 다시 분말 상태로 만든 후, Ag 금속분말을 10, 30, 50 wt%의 비율로 각각 섞은 후 1시간 이상 잘 혼합하였다. 혼합된 시료를 성형기 속에 넣어 압축기로 지름 10 cm인 원형 모양의 시편 형태로 만들어 $860\sim 870\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도로 최종 소결시켰다.

시편의 결정구조는 분말 x-선 회절상으로 확인하였다. 측정조건은 tube voltage 40 kV, current 20 mA이었으며, 사용한 target은 Cu 이며 $k\alpha$ 선을 Ni-filter를 거쳐 시료에 조사시켰으며, 2θ 각은 3° 에서 63° 까지 측정하였다. 합성된 시편들의 입자와 Ag의 분포 상태를 알아보기 위해 SEM 관찰을 하였다. 초전도특성은 통상의 직류 4 단자 법에 의한 전기저항의 온도의존성(R-T)을 측정하였다. 이때, 전극은 In을 이용하여 Au wire를 접촉시켜 사용하였다. 또한, EDS (Energy dispersive X-ray spectrometer)를 이용하여 표면에서 각 원자들의 분포 및 성분비를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1의 (B), (C), (D)는 Ag 금속이 10~50 wt% 혼합된 시편들의 x-선 회절상을 나타내고 있다. 그림 1의 (A)는 Ag

금속을 혼합한 시편들과 같은 열처리 조건에서 시편들의 결정구조를 조사하기 위해, Ag 금속이 전혀 포함되지 않은, 거의 110 K 상을 나타내는 시편을 $880\text{ }^\circ\text{C}$ 로 3차 소결시킨 시편의 x-선 회절상의 결과이다. 규명되지 않은 상들의 피크들과 2212 상들이 일부 나타나지만, 지배적인 피크들은 거의 2223 상들임을 알 수 있었다.

그림 1(B)는 Ag 금속이 10 wt%, (C)는 30 wt%, (D)는 50 wt% 혼합된 시편의 x-선 회절상의 결과이다. $2\theta=38.16^\circ$ 에서 Ag(111) 피크가 나타나며 Ag 혼합량이 증가함에 따라 Ag(111) 피크가 증가함을 알 수 있었다. 이는 시편에 Ag의 혼합량이 증가됨에 따라 Ag(111) 피크가 증가되어지는 것이라 생각된다. 또한, Ag가 혼합된 시편 (B), (C), (D)에서 일부의 2212 상들이 나타남을 알 수 있었다. 그러나, 2212 상의 비율은 Ag 혼합량에 무관하게 각 시편에서 거의 일정한 비율을 보였으며, Ag가 혼합되지 않은 시편 (A)의 x-선 회절상과 거의 같은 경향을 보였다. 이는 거의 110 K 상의 단일상을 나타내는 산화물 고온초전도체에 Ag를 혼합한 결과, 최종 열처리 과정에서 혼합된 Ag에 대하여 초전도 물질들이 매우 안정한 상태로 존재할 수 있음을 나타내는 것이라 생각된다.

그림 2의 (B), (C), (D)는 Ag 금속이 각각 10 wt%, 30 wt%, 50 wt% 혼합된 시편들의 전기저항의 온도 의존성(R-T)을 측정한 결과들을 나타내고 있다. 그림 2의 (A)는 Ag 금속이 전혀 포함되지 않은, x-선 회절상의 결과가 거의 단일상을 보이는, 옅색 임계전이온도 T_c^{zero} 가 106 K 인 시편을 $880\text{ }^\circ\text{C}$ 로 3차 소결한 시편의 임계전이온도 곡선이다. T_c^{zero} 는 103 K를 나타내었으며, two-step의 전이온도 곡선을 나타내었다. 이는 그림 1(A)의 x-선 회절상의 결과에서 보면, 3차 소결시 일부의 2212 상들과 규명되지 않은 불순물상들이 나타나는 것 때문이라 생각되어진다.

Ag가 10 wt% 혼합된 시편(B)의 T_c^{zero} 는 99 K, Ag가 30 wt% 혼합된 시편(C)의 T_c^{zero} 는 98 K, Ag가 50 wt% 혼합된 시편(D)의 T_c^{zero} 는 94 K를 나타내었다. Ag가 50 wt% 혼합된 시편(D)과 Ag가 전혀 혼합되지 않은 시편(A)의 T_c^{zero} 차이가 10 K 이하를 나타내었다.

이들의 결과는, 그림 3의 표면에 대한 SEM 관찰 결과에서 Ag 혼합량에 따라 입자들의 크기와 치밀화된 정도 등의 미세구조가 거의 일정한 형태를 보이며, 그림 7의 Ag 혼합량과 원자들의 비율에 대한 그래프의 결과를 보면, 각 시편들의 표면에서 산화물 고온초전도체를 이루는 Bi, Pb, Sr, Ca, Cu, O 들의 비율이 거의 일정하고, Ag 혼합량과 각 원자들의 비율에 대한 기울기가 거의 일정하게 나타나며, 혼합된 Ag들의 비율이 미량 검출되는 것으로 보아 시편 표면의 입자들은 대부분 초전도 입자들이라 생각되어진다. 따라서, Ag를 50 wt%까지 혼합시켜도 표면에 대한 T_c^{zero} 가 Ag가 전혀 혼합되지 않은 시편에 대하여 10 K 미만 밖에 낮아지지 않는 것이라 생각된다.

또한, Ag가 혼합된 (B), (C), (D) 시편들의 임계전이온도 곡선들은 Ag가 혼합되지 않은 시편과는 다르게 one-step의 매끄러운 전이곡선을 나타내었다. 이는 표면에 미량 존재하는 Ag들이 초전도 입체들의 weak link를 향상시키는 결과 때문이라 생각된다.

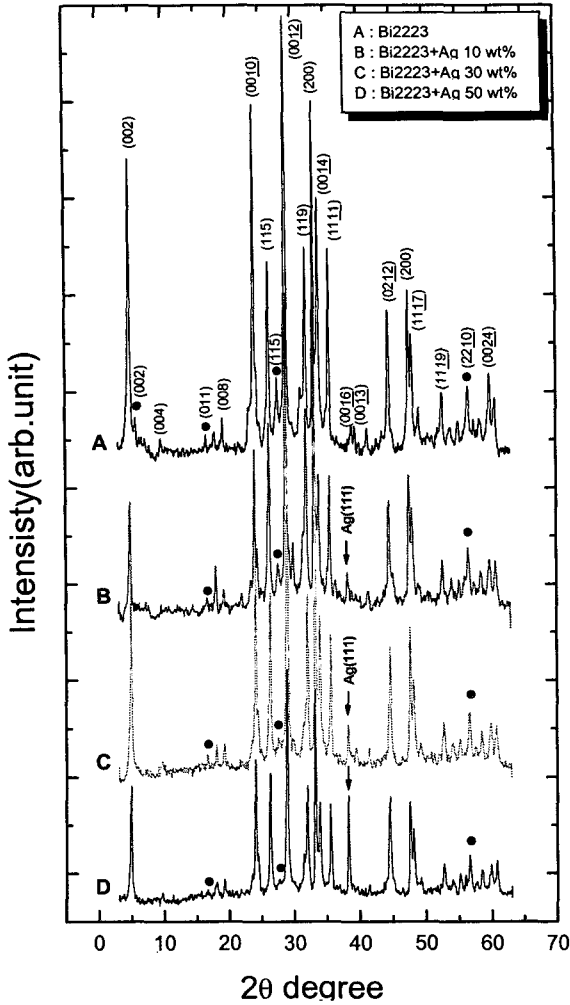


그림 1 분말 x-선 회절상(A) 880 °C에서 소결한 Ag가 혼합되지 않은 Bi-2223 (B) Bi-2223+Ag 10 wt% (C) Bi-2223+Ag 30 wt%, (D) Bi-2223+Ag 50 wt%. ●는 Bi-2212 상을 나타낸다.

Fig. 1 x-ray powder diffraction pattern of (A) Bi-2223 pure, 880 °C sintered. (B) Bi-2223+Ag 10 wt%, (C) Bi-2223+Ag 30 wt%, (D) Bi-2223+Ag 50 wt%. ● denotes the peaks of 2212 phase.

그림 3은 Ag가 전혀 혼합되지 않은, 거의 단일상을 나타내는 시편을 880 °C로 3차 소결시킨 시편(A), Ag가 10 wt% 혼합된 시편(B), 30 wt% 혼합된 시편(C), 50 wt% 혼합된 시편(D)을 3000 배로 확대한 SEM 사진의 결과이다. 각 시편들에서 표면 입자들의 크기와 형태들의 미세구조는 거의 같은 경향을 보였다. 이는 시편 (B), (C), (D)들이 용융점근처의 온도에서 3차 소결되어졌기 때문에 혼합된 Ag들이 시편의 내부로 이동하고 표면에는 주로 초전도 물질들이 소결되는 결과 때문이라 생각되어진다. 이는 그림 8의 시편 표면, 표면과 시편 내부의 경계부분, 시편 내부에 대한 성분 분석결과 시편 표면과 표면과 시편 내부의 경계부분에서 Bi, Pb, Sr, Ca, Cu, O, Ag 등의 원자 비율은 거의 일정하나, 시편 내부에서는 Bi, Pb, Sr, Ca, Cu, O의 비율은 감소하며, Ag의 비율이 급격하게 증가하는 것으로 확인 할 수 있었다.

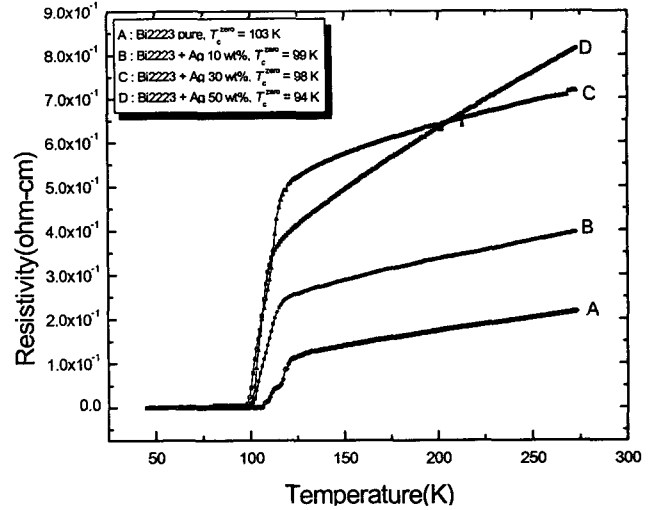


그림 2 전기저항의 온도의존성 (A) 880 °C에서 소결한 Ag가 혼합되지 않은 Bi-2223 (B) Bi-2223+ Ag 10 wt% (C) Bi-2223+Ag 30 wt%, (D) Bi-2223+Ag 50 wt%.

Fig. 2 Temperature dependence of electrical resistivity of (A) Bi-2223 pure, 880°C sintered. (B) Bi-2223+Ag 10 wt%, (C) Bi-2223+Ag 30 wt%, (D) Bi-2223+Ag 50 wt%.



Fig. 3(A) Pure(Bi2223)



Fig. 3(B) Bi2223+Ag 10 wt%

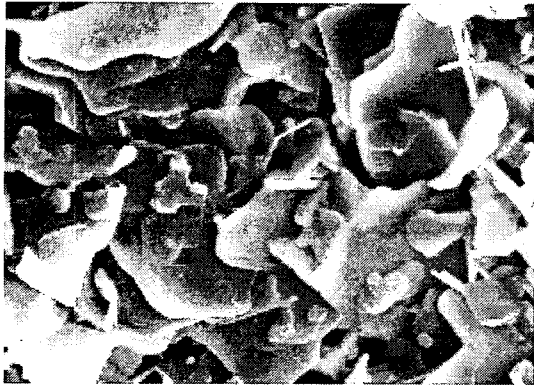


Fig. 3(C) Bi2223+Ag 30 wt%

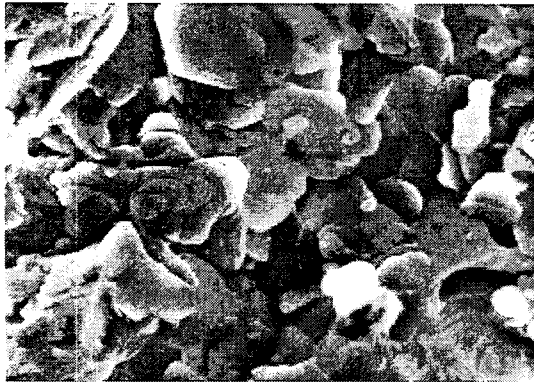


Fig. 3(D) Bi2223+Ag 50 wt%

그림 3 Ag 혼합량에 따른 시편 표면에서의 SEM 사진. (A) 880 °C에서 소결한 Ag가 혼합되지 않은 Bi-2223 (B) Bi-2223+Ag 10 wt% (C) Bi-2223+Ag 30 wt% (D) Bi-2223+Ag 50 wt%.

Fig. 3 SEM micrographs of the surface in a (A) Bi-2223 pure, 880°C sintered (B) Bi-2223+Ag 10 wt% (C) Bi-2223+Ag 30 wt% (D) Bi-2223+Ag 50 wt% specimens, respectively.

그림 4는 Ag가 전혀 혼합되지 않은 시편(A), Ag가 10 wt% 혼합된 시편(B), 30 wt% 혼합된 시편(C), 50 wt% 혼합된 시편(D)를 넓은 면에 대하여 수직으로 자른 단면과, (E)는 시편 표면과 내부의 경계면을 3000배로 SEM사진이다. 그림 3의 표면에 대한 SEM 사진의 결과에 비해 입자들이 비교적 치밀화되어졌음을 알 수 있었다. 이 결과들은 혼합된 Ag들이 주로 내부에서 소결되는 이유 때문이라 생각된다. 이는 그림 6의 Ag가 50 wt% 혼합된 시편 단면의 내부에서 각 원자들에 대한 mapping 이미지에서, 혼합된 Ag들이 시편 내부의 여러 곳에서 뭉쳐서 나타나는 것으로 확인할 수 있었다.

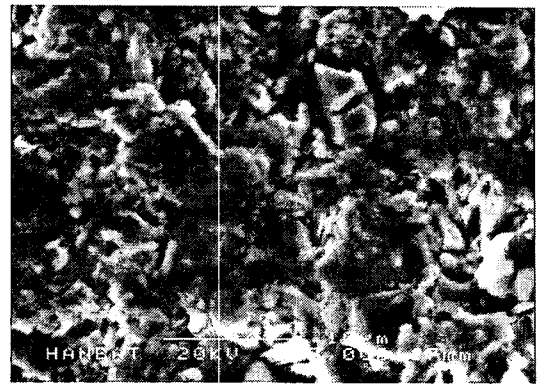


Fig. 4(A) Pure(Bi2223)

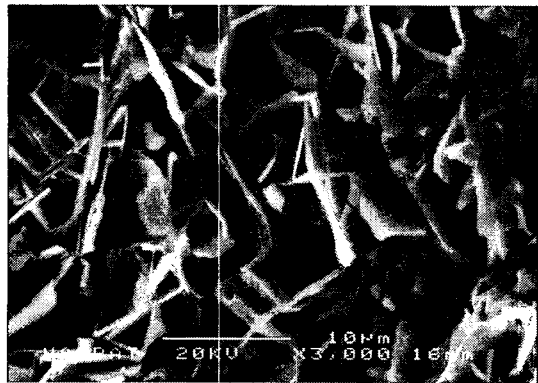


Fig. 4(B) Bi2223+Ag 10 wt%

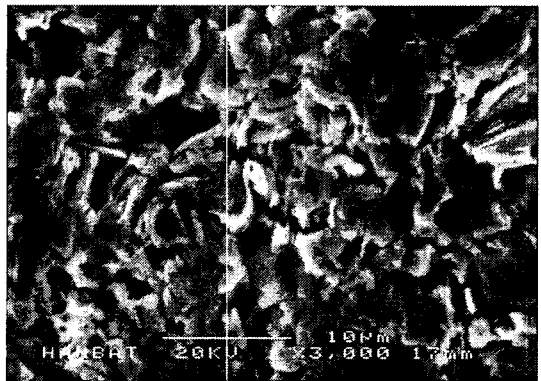


Fig. 4(C) Bi2223+Ag 30 wt%

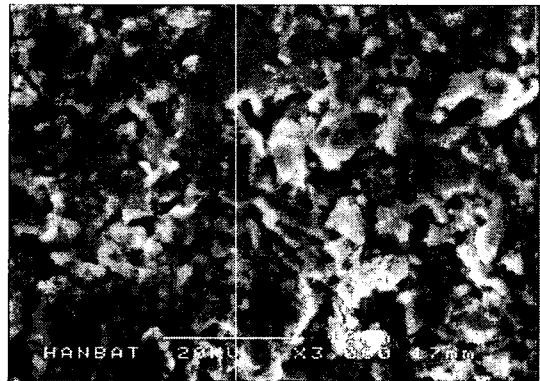


Fig. 4(D) Bi2223+Ag 50 wt%

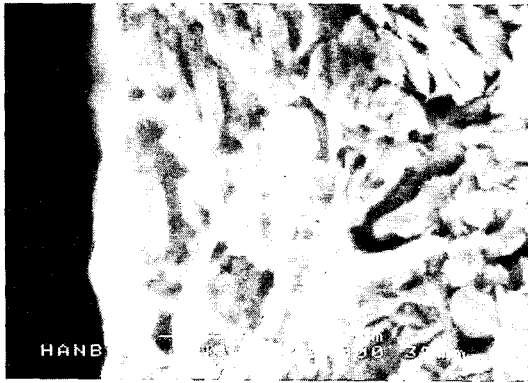


Fig. 4(E) Bi2223+Ag 50 wt% interface layer

그림 4 Ag 혼합량에 따른 시편 단면에서의 SEM 사진. (A) 880 °C에서 소결한 Ag가 혼합되지 않은 Bi-2223 (B) Bi-2223+Ag 10 wt%, (C) Bi-2223+Ag 30 wt%, (D) Bi-2223+Ag 50 wt%.

Fig. 4 SEM micrographs of fractured cross-section in a (A) Bi-2223 pure, 880 °C sintered (B) Bi-2223+Ag 10 wt% (C) Bi-2223+Ag 30 wt% (D) Bi-2223+Ag 50 wt% specimens, respectively.

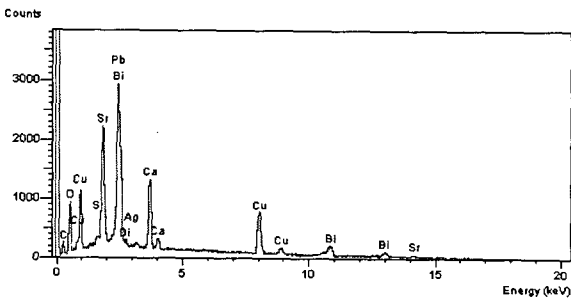


Fig. 5(A) Bi2223+Ag 50 wt% surface

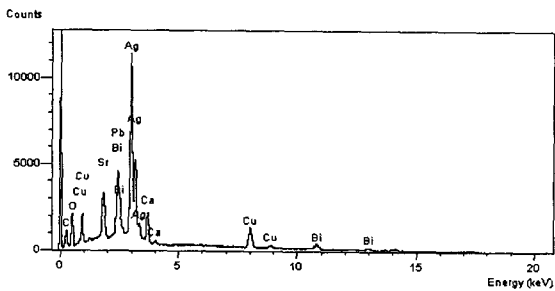


Fig. 5(B) Bi2223+Ag 50 wt% fractured cross-section

그림 5 EDS 분석에 의한 원자들의 스펙트럼들. (A) Bi-2223+Ag 50 wt% 시편의 표면, (B) Bi-2223+Ag 50 wt%의 내부.

Fig. 5 The spectra of EDS analyses. the surface of (A) Bi-2223+Ag 50 wt%, the inside layer of (B) Bi-2223+Ag 50 wt%.

그림 5의 (A)는 Ag가 50 wt% 혼합된 시편의 표면(그림 3의 D)과 수직으로 자른 단면(그림 4의 D)에서 EDS에 의한 각 원자들에 대한 스펙트럼들이다. 시편의 표면에서는 Ag 원자의 스펙트럼이 거의 나타나지 않으나, 시편을 수직으로 자른 단면에서 Ag 원자의 스펙트럼이 급격하게 증가되는 것을 알 수 있었다. 이는 50 wt% 혼합된 Ag들이 시편의 표면보다는 시편의 내부에 많이 존재하는 것이라 생각된다.

그림 6은 Ag가 50 wt% 혼합된 시편의 단면 내부(그림 4의 D)를 3000배로 확대한 면에서 EDS에 의해 관찰된 각 원자들의 mapping 이미지들의 결과이다. Ag 원자들의 이미지들이 시편 내부의 여러 부분에서 뭉쳐서 나타남을 볼 수 있었다. 또한, Ag 원자들의 이미지들이 거의 나타나지 않는 곳에서 Pb, Ca, Cu 원자들의 이미지가 비교적 선명하게 나타났으며, Bi 원자는 Ag 원자의 이미지가 나타나지 않는 영역(Pb, Ca, Sr 원자들의 이미지 형태)의 형태를 알아 볼 수 있을 정도의 mapping 이미지를 보였으며, Ag가 존재하는 영역에서도 미약하나마 Bi 원자의 mapping 이미지들이 관찰되었다. 그러나 Sr 원자의 이미지는 단면 전체에 걸쳐 나타남을 알 수 있었다. 그러므로 혼합되는 Ag들은 주로 시편 내부의 여러 부분에서 뭉쳐져 소결되어지며, 이에 따라 시편 내부 입자(그림 4)들이 시편 표면의 입자(그림 3)들 보다 치밀해지며, 그림 7에서 처럼 Ag의 혼합량 증가에 거의 무관하게, 표면에서 각 원자들의 구성 비율에 대한 그래프의 기울기가 일정한 경향을 보이는 것이라 생각된다.

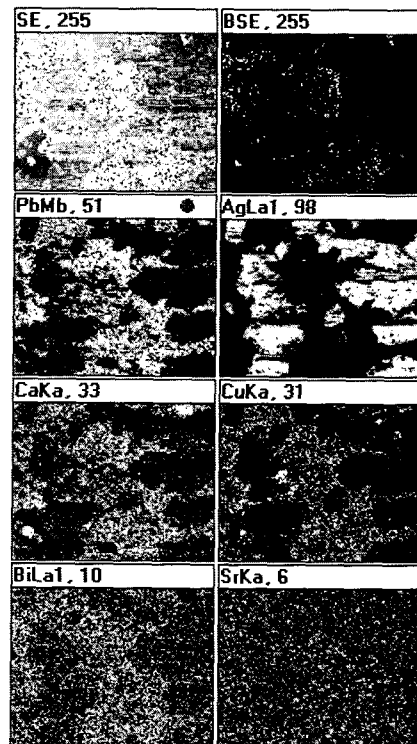


그림 6 Ag가 50 wt% 혼합된 시편의 x-선 mapping에 의한 각 원자들의 이미지.

Fig. 6 Image of the inside layer for the x-ray intensity mapping of the Ag 50 wt% additive sample.

그림 7은 Ag 혼합 비율에 따른 시편의 표면에서 EDS에 의해 분석된 각 원자별 구성비율을 나타낸 그래프이다. Ag의 혼합 비율의 증가에 무관하게 시편들의 표면에서 각 원자들의 구성 비율에 대한 그래프의 기울기가 거의 일정한 경향을 나타내었다. 이 결과들은 시편 표면에 있는 입자들은 대부분 초전도 입자들임을 의미하며, 이에 따라, Ag를 50 wt% 혼합시킨 시편 표면의 T_c^{zero} 가 94 K로, Ag가 혼합되지 않은 시편 표면의 T_c^{zero} , 103K에 대하여 10 K 미만 밖에 낮아지지 않는 것이라 생각된다.

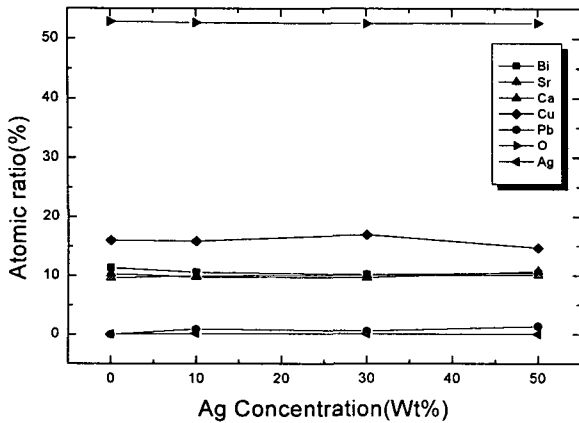


그림 7 Ag 혼합량에 따라 EDS로 분석된 시편들의 표면에서 원자들의 비율.

Fig. 7 Atomic ratio of the surface according to the Ag concentration with EDS analyses.

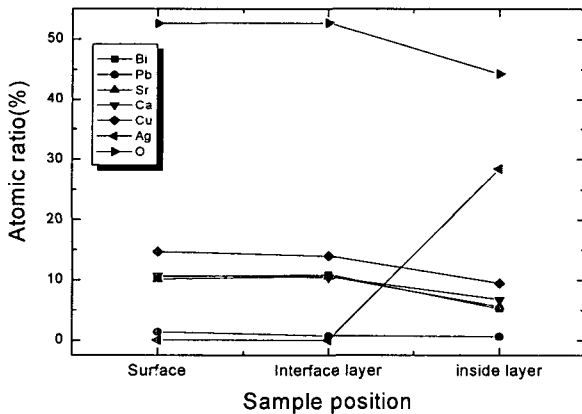


그림 8 Ag 혼합량에 따라 EDS로 분석된 시편들의 내부에서 원자들의 비율.

Fig. 8 Atomic ratio of the inside layer according to the Ag concentration with EDS analyses.

그림 8은 Ag가 50 wt% 혼합된 시편의 표면(그림 3의 D), 표면과 단면 내부 사이(그림 4의 E), 시편 단면의 내부(그림 4의 D) 등의 세 곳에 대하여 EDS로 분석한, 각 원자별 성분 비율을 분석한 그래프이다. 시편 표면, 표면과 시편 내부사이 경계면에서 각 원자별 성분 비율의 그래프 기울기는 거의 일

정한 경향을 보였다. 이는 시편 표면과 표면과 단면 내부 사이의 경계에 존재하는 입자들의 성분비가 거의 일정함을 의미하며, 시편 표면과 표면에서 시편 내부의 경계 부분까지는 거의 초전도 입자들이 소결되어져 있음을 나타내는 것이라 생각된다. 시편 단면 내부에서 Bi, Sr, Ca, Cu, O 원자의 그래프 기울기는 거의 일정하게 감소 되었으며, Pb의 기울기는 거의 일정한 경향을 보였다. 그러나, Ag는 시편 단면 내부에서 급격하게 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 그림 6의 결과에서처럼 혼합된 Ag들이 시편 내부의 여러 부분에서 뭉쳐져 소결되어진 결과 때문이라 생각되어진다.

4. 결 론

Bi계 110 K 단일상의 $Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_{10+\delta}$ 산화물 고온초전도체에 Ag 금속분말을 10~50 wt% 혼합시켜 Ag-Bi계 초전도 복합체의 시편을 합성하여, 이들 시편들에 대하여 SEM 및 EDS를 이용하여 시편 표면과 내부의 미세 구조, Ag의 분포 및 각 구성 원자들에 대한 성분분석, x-선 회절상의 관찰을 통한 결정구조 및 4 단자법에 의한 초전도성의 변화에 대한 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 거의 110 K 단일상을 나타내는 Bi계 산화물 고온초전도체에 Ag의 혼합 비율을 증가 시켜, Ag가 50 wt% 까지 혼합되어짐에도 2212 상 이외에 다른 불순물 상들은 거의 나타나지 않았다. 이는 110 K 단일상의 산화물 고온초전도체에 Ag들을 혼합하였기 때문에 최종 열처리 과정에서 혼합된 Ag에 대하여 초전도 물질들이 매우 안정한 상태로 존재할 수 있음을 나타내는 것이라 생각된다.
2. Ag가 전혀 혼합되지 않은 시편의 옅은 임계전이온도 (T_c^{zero})는 103 K를 나타내었으며, two-step의 전이온도 곡선을 나타내었다. 이는 3차 소결에 의해 일부의 2212 상들과 규명되지 않은 불순물 상들이 나타나는 것 때문이라 생각되어진다. Ag가 10 wt%, 30 wt%, 50 wt% 혼합된 시편들의 T_c^{zero} 는 각각 99 K, 98 K, 94 K를 나타내었다. 이에 따라 Ag가 50 wt% 혼합된 시편과 Ag가 전혀 혼합되지 않은 시편의 T_c^{zero} 차이가 10 K 이하를 나타내었다. 이는 시편을 용융점 근처의 높은 온도에서 소결한 결과 시편의 표면에는 초전도 입자들이, 시편의 내부에는 Ag들이 소결되어지는 결과 때문이라 생각된다. 또한, Ag가 혼합된 시편들의 전이온도곡선이 매끄러운 one-step의 곡선을 나타내는 것은 혼합되어진 Ag들의 일부가 표면 입자들 사이의 weak link를 개선시키는 결과 때문이라 생각되어진다.
3. 시편 표면과 내부에 대한 SEM 사진결과 시편 표면에는 Ag 혼합량에 무관하게 주로 초전도 입자들이 소결되어짐을 알 수 있었다. 그러나, Ag가 50 wt% 혼합된 시편 내부의 SEM 사진과 EDS mapping 이미지 관찰결과 시편 내부에는 Ag들이 여러 부분에서 뭉쳐져 소결된 것을 관찰할 수 있었다.
4. 시편 표면과 단면 내부 및 표면과 시편 내부의 경계에서 구성 원소(Bi, Pb, Sr, Ca, Cu, O, Ag)들의 비율과 성분별 스펙트럼을 조사한 결과, 시편 표면 원자들의 구성 비율은 Ag 혼합량에 무관하게 거의 같은 비율을 나타내었다. 그

러나, 시편 내부에서는 Ag 원자의 비율이 급격하게 증가하는 결과를 나타내었다. 이는 혼합되어지는 Ag들이 주로 시편 내부에서 소결되어지는 결과 때문이라 생각된다.

이들의 연구 결과들은 110 K 단일상의 Bi계 산화물 고온 초전도체에 50 wt% 이상, 다량의 Ag 금속분말을 혼합하여 압축 및 압출에 의해 테이프 및 선재형태로 가공한 후 이들에 대한 적절한 열처리 조건을 확립하면, 초전도 테이프 및 선재분야에 매우 유용하게 응용되어질 것이라 생각되어진다.

참 고 문 헌

- [1] M. A. Beno, L. Soderholm, D. W. Capone II, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, J. D. Grace, I. K. Schuller, C. U. Segre and K. Zhang, "Structure of the Single-phase High-temperature Superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ ", *Appl. Phys. Lett.*, 51[1], 57-59 (1987).
- [2] S. Koyama, U. Endo and T. Kawai, "Preparation of Single 110 K phase of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductor", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27[10], L1861-L1863 (1988).
- [3] P. V. P. S. S. Sastry, J. V. Yakhmi and R. M. Iyer, "Towards the Synthesis of the Single-phase Bi-2223 Superconductor from Stoichiometric $(Bi,Pb)_2Ca_2Sr_2Cu_3O_y$ Compositions", *Physica C*, 161[5&6], 656-660 (1989).
- [4] F. Shi, T. S. Rong, S. Z. Zhou, X. F. Wu, J. Du, Z. H. Shi, C. G. Cui, R. Y. Jin, J. L. Zhang, Q. Z. Ran and N. C. Shi, "Preparation Process, Crystal Structure, and Physical Properties of the 110-K Single-phase Pb-Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductor", *Phys. Rev. B*, 41[10-A], 6541-6546 (1990).
- [5] K. W. Hyung, S. H. Park, D. W. Lee, T. J. Han, B. S. Choi and C. E. Kim, "The effect of Sintering Time on the Stabilization of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Phase", *J. Korean Ceramic Society*, 29[2], 95-100 (1992).
- [6] T. Kawai, T. Horiuchi, K. Mitsui, K. Ogura, S. Takagi and S. Kawai, "Effect of Alkaline Metal Substitutions to Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductor", *Physica C*, 161[5&6], 561-566 (1989).
- [7] A. K. Sarkar, I. Maartense and T. L. Peterson, "Limit of Superconductivity in Silver/ Superconductor Metal-matrix Composites Prepared with Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Ceramic Powders", *J. Mater. Res.*, 7[7], 1672-1678 (1992).
- [8] S. Reich, V. M. Nabutovsky, "Investigation of Connectivity in Silver-Ceramic superconductor Composites by their Field Screening Property", *J. Appl. Phys.*, 68[2], 68-574 (1990).
- [9] S. Reich and I. Felner, "Nonrandom Ceramic Superconductor-Metal Composites", *J. Appl. Phys.*, 67[1], 388-392 (1990).
- [10] K. Nomura, T. Sasaoka, J. Sato and S. Kuma, "Influence of Ag-Au and Ag-Cu Alloys on $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ Superconductor", *Appl. Phys. Lett.*, 64[1], 112-113 (1994).
- [11] J. Maeda, T. Izumi and Y. Shiohara, "Reaction between YBCO/Ag Superconductor and Melted Silver", *Supercond. Sci. Technol.*, 12, 45-47 (1999).
- [12] A. Sobha, R. P. Aloysius, P. Guruswamy, K. G. K. Warriar and U. Syamaprasad, "Effect of Ag, Ag_2O and $AgNO_3$ Addition in (Bi,Pb) -2223/Ag Powder-in-tube Tapes", *Physica C*, 316, 63-68 (1999).
- [13] T. A. Deis, M. Lelovic, N. G. Erer and U. Balachandran, "Effect of Ag Doping on Structure and Critical Temperature of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-\delta}$ Superconductors", *Applied Superconductivity*, 6[6], 279-284 (1998).
- [14] L. Jiang, Y. Sun, X. Wan, K. Wang, G. Xu, X. Chen, K. Ruan and J. Du, "Improvement of Formation and Superconductivity of the $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Silver-sheathed Tape with B_2O_3 Addition", *Physica C*, 300, 61-66 (1998).
- [15] M. Ishizuka, Y. Tanaka, T. Hashimoto and H. Maeda, "Influences of Cu Composition and Sintering Condition in Bi-2223 Tapes using Ag-Cu Alloy Sheath Doped with Ti, Zr or Hf", *Physica C*, 290, 265-274 (1997).
- [16] Min Soo Lee and Ki Young Song, "Effect of Nd substitution for Ca site in the 110 K phase of (Bi, Pb) -Sr-Ca-Cu-O superconductors", *Supercond. Sci. Technol.*, 15, 851-854 (2002).
- [17] P. Diko, G. Krabbes and C. Wende, "Influence of Ag addition on crystallization and microstructure of melt-grown single-grain $YBa_2Cu_3O_7$ bulk superconductors", *Supercond. Sci. Technol.*, 14, 486-495 (2001).
- [18] E. Bruneel, F. Persyn and S. Hoste, "Mechanical and superconducting properties of $BiPbSrCaCuO$ -PE and $BiPbSrCaCuO$ -MgO composites", *Supercond. Sci. Technol.*, 11, 88-93 (1998).
- [19] R. M. Baurceanu, V. A. Maroni, N. N. Merchant, A. K. Fischer, M. J. McNallan and R. D. Parrella, "Time evolution of phase composition and microstructure in the Ag/Bi-2223 composite superconductor heat-treated at specific pO_2 /temperature set points", *Supercond. Sci. Technol.*, 15, 1160-1166 (2002).
- [20] T. Haugan, W. Wong-Ng, L. P. Cook, H. J. Brown, L. Swartzendruber and D. T. Shaw, "Flux pinning of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-\delta}$ /Ag superconductors utilizing $(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$ defects and nanophase Al_2O_3 and Au particles", *Physica C*, 335, 129-133 (2000).
- [21] W. Wei, J. Schwartz, K. C. Goretta, U. Balachandran and A. Bhargava, "Effects of nanosize MgO additions to bulk $Bi_{2.1}Sr_{1.7}CaCu_2O_x$ ", *Physica C*, 298, 279-288 (1998).
- [22] K. T. Lau, S. K. Chen and R. Abd-Shukur, "Effect of intermediate rolling on the transport properties of Ag-sheathed $(Bi, Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ superconductor tapes", *Supercond. Sci. Technol.*, 15, 351-355 (2002).
- [23] N. Hirano and S. Nagaya, "Ag doping effects on the microstructure and properties of unidirectional grown Y-Ba-Cu-O superconductors", *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 5, 1564-1567 (1995).
- [24] T. D. Dzhafarov and M. Yilmazlar, "The effect of Ag electromigration on the properties of $BiPbSrCaCuO$ superconductors", *Physica C*, 292, 140-146 (1997).
- [25] S. Katsuyama, Y. Harada, T. Tatani, Y. Ozawa, K.

Majima and H. Nagai, "Effect of mechanical grinding on the transport critical current density and the flux pinning force of a $YBa_2Cu_3O_y$ -Ag composite superconductor", J. Alloys Compd., 236, 165-170 (1996).

[26] T. Miyamoto, J. Katagiri, K. Nagashima and M. Murakami, "Effect of Ag Addition on the Mechanical Properties of Bulk Superconductors", IEEE Trans. Appl. Supercond., 9[2], 2066-2069 (1999).

[27] M. Muralidhar, K. Nanda Kishore, S. Satyavathi, O. Pena and V. Hari Babu, "A.c. and d.c. susceptibility studies on silver-doped BPSCCO(2223) superconductors", Mater. Sci. Eng. B, 26, 151-155 (1994).

[28] X. Y. Lu, A. Nagata, D. Kamio, K. Sugawara, S. Kamada, Watanabe and S. Hanada, "Effect of MgO content on the formation and superconducting properties of (Bi,Pb)-2223 phase in the partial-melting and sintering process", Physica C, 357-360, 828-831 (2001).

저 자 소 개



이 민 수 (李珉洙)

1958년 3월 2일생. 1981년 숭전대학교 물리학과 졸업. 1983년 숭실대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사). 1995년 한남대학교 대학원 물리학과 졸업(이학박사). 2003년 현재 한밭대학교 환경보존방재연구소 전임연구원

Tel : 042-821-1577, Fax : 042-821-1665

E-mail : minslee@hanbat.ac.kr